# Rec'd PCT/PTO 27 APR 2005 CT/JP03/13274

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

1 6. 1 0.0 BECEIVED
0 4 DEC 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年11月11日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-326407

[ST. 10/C]:

[JP2002-326407]

出 願 人 Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

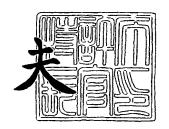
PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH

RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月21日

今 井 康



山野栗日 山野県のののの へっこう

1/E

【書類名】 【整理番号】

OSK-4914

特許願

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO8L 23/26

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区高津3-3-37

【氏名】

中林 裕晴

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県高砂市西畑4-13-10

【氏名】

青山 泰三

【特許出願人】

【識別番号】

000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】

武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

005027

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、オレフィン系樹脂(B)、及び芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)100重量部に対し10~200重量部のオレフィン系樹脂(B)、及び0.5~200重量部の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)を含有することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

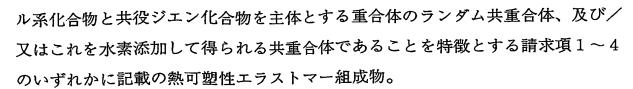
【請求項3】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、アリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基が導入されたものであることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)とイソブチレン系重合体ブロック(b)からなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(c)からなるブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られるブロック共重合体であることを特徴とする請求項 $1\sim4$ のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、芳香族ビニル系化合物とイソブチレン系重合体のランダム共重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、芳香族ビニ



【請求項8】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)と オレフィン系樹脂(B)の溶融混練時に、ヒドロシリル基含有化合物を添加して 、(A)を動的に架橋することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の熱 可塑性エラストマー組成物。

【請求項9】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、オレフィン系樹脂(B)、及び芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)の溶融混練時にヒドロシリル基含有化合物を添加して、(A)を動的に架橋することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項10】 可塑剤としてパラフィン系オイル (D) を含有することを 特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項11】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の数平均分子量が、1,000~500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項12】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、イソブチレンを50重量%以上含む重合体であることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項13】 オレフィン系樹脂(B)がポリプロピレンであることを特徴とする請求項 $1\sim12$ のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、柔軟性に富み、成形加工性、ゴム的特性に優れ、特に圧縮永久歪み 特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴムまたは合成ゴムなどのゴム類に架橋剤や補強剤などを配合して高温高圧下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこの様なゴム類では、高温高圧下で長時間にわたって架橋及び成形を行う行程が必要であり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。そのため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形などの汎用の溶融成形技術を利用して成型品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系、塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

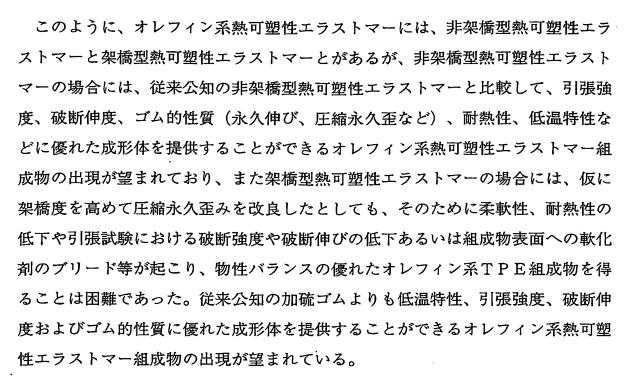
### [0003]

これらのうちで、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐寒性、耐候性等に優れている。オレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋型と非架橋型に分けることができる。非架橋型熱可塑性エラストマーは、架橋反応を伴わないため品質のバラツキが少なくまた製造コストも安価である反面、性能面から両者を比較すると、引張強度や破断伸度、あるいはゴム的性質(たとえば永久伸び、圧縮永久歪)や耐熱性の点では、非架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーに比べて架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーの方が優れている。このことは、A. Y. Coranらの文献(非特許文献1)に詳細に記されているように、広く知られている。

### [0.004]

非架橋型あるいは部分架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーについては、たとえば、特公昭53-21021号公報(特許文献1)、特公昭55-1848号公報(特許文献2)、特公昭56-15741号公報(特許文献3)、特公昭56-15742号公報(特許文献4)、特公昭58-46138号公報(特許文献5)、特公昭58-56575号公報(特許文献6)、特公昭59-30376号公報(特許文献7)、特公昭62-938号公報(特許文献8)、特公昭62-59139号公報(特許文献9)などに記載されている。

### [0005]



[0006]

### 【非特許文献1】

Rubber Chemistry and Technology、 53巻 (1980年)、 141ページ

[0007]

### 【特許文献1】

特公昭53-21021号公報

[0008]

### 【特許文献2】

特公昭 5 5 - 1 8 4 4 8 号公報

[0009]

### 【特許文献3】

特公昭56-15741号公報

[0010]

#### 【特許文献4】

特公昭56-15742号公報

[0011]

### 【特許文献5】

特公昭58-46138号公報

[0012]

【特許文献6】

特公昭58-56575号公報

[0013]

【特許文献7】

特公昭59-30376号公報

[0014]

【特許文献8】

特公昭62-938号公報

[0015]

【特許文献9】

特公昭62-59139号公報

[0016]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、柔軟性に富み、成形加工性、 ゴム的特性、制振性に優れ、特に圧縮永久歪み特性と引っ張り特性に優れた熱可 塑性エラストマー組成物を提供することにある。

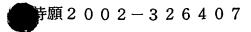
[0017]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、オレフィン系樹脂(B)、及び芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0018]

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合



体 (A) 100重量部に対し $10\sim200$ 重量部のオレフィン系樹脂 (B)、及  $0.5\sim200$ 重量部の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C) を含有す ることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0019]

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、アリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基が導入されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0020]

好ましい実施態様としては、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、 芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)とイソブチレン系重合 体ブロック(b)からなるブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性エ ラストマー組成物に関する。

### [0021]

好ましい実施態様としては、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、 芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物を 主体とする重合体ブロック(c)からなるブロック共重合体、及び/又はこれを 水素添加して得られるブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性エラス トマー組成物に関する。

### [0022]

好ましい実施態様としては、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、 芳香族ビニル系化合物とイソブチレン系重合体のランダム共重合体であることを 特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

#### [0023]

好ましい実施態様としては、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)が、 芳香族ビニル系化合物と共役ジエン化合物を主体とする重合体のランダム共重合 体、及び/又はこれを水素添加して得られる共重合体であることを特徴とする熱 可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0024]

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合



体(A)とオレフィン系樹脂(B)の溶融混練時に、ヒドロシリル基含有化合物 を添加して、(A)を動的に架橋することを特徴とする熱可塑性エラストマー組 成物に関する。

### [0025]

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、オレフィン系樹脂(B)、及び芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)の溶融混練時にヒドロシリル基含有化合物を添加して、(A)を動的に架橋することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0026]

好ましい実施態様としては、可塑剤としてパラフィン系オイル (D) を含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0027]

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の数平均分子量が、1,000~500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

#### [0028]

好ましい実施態様としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、イソブチレンを50重量%以上含む重合体であることを特徴とする 熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0029]

好ましい実施態様としては、オレフィン系樹脂(B)がポリプロピレンである ことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### [0030]

### 【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体(A)、オレフィン系樹脂(B)、及び芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたもの



である。

### [0031]

本発明のイソブチレン系重合体(A)とは、イソブチレンが50重量%以上、 好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックの ことをいう。イソブチレン系重合体(A)、またはイソブチレンを主体とする重 合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成 分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、イソプ レン、ブタジエン、ジビニルベンゼン等のジエン類、ビニルエーテル類、βーピ ネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合 わせて用いてもよい。

### [0032]

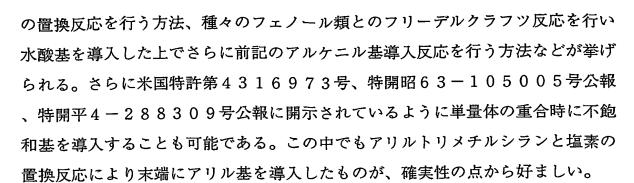
イソブチレン系重合体(A)の数平均分子量に特に制限はないが、1, 000 から500,000が好ましく、5,000から200,000が特に好ましい 。数平均分子量が1.000未満の場合、機械的な特性等が十分に発現されず、 また、500.000を超える場合、成形性等の低下が大きい。

#### [0033]

本発明のアルケニル基とは、本発明の目的を達成するための(A)成分の架橋 反応に対して活性のある炭素ー炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるも のではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニ ル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、 シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニ ル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げることができる。

### [0034]

本発明のイソブチレン系重合体(A)の末端へのアルケニル基の導入方法とし ては特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示され ているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を 反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を 有する重合体に不飽和基を導入するためにはアルケニルフェニルエーテルとのフ リーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシラン等と



### [0035]

本発明のイソブチレン系重合体(A)の末端のアルケニル基の量は、必要とする特性によって任意に選ぶことができるが、架橋後の特性の観点から、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることが好ましい。0.2個未満であると架橋による改善効果が十分に得られない場合がある

### [0036]

本発明で用いるオレフィン系樹脂(B)とはエチレン、炭素数  $3\sim20$  の  $\alpha$  ーオレフィンの含有量が  $50\sim100$  モル%である  $\alpha$  ーオレフィン単独重合体または共重合体であり、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、物性的に好ましくはポリプロピレンが例示される。

### [0037]

オレフィン系樹脂(B)の配合量は、末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系ブロック共重合体(A) 100重量部に対し、10~200重量部であることが好ましく、20~100部であるのが更に好ましい。オレフィン系樹脂(B)の配合量が200重量部を越えると、圧縮永久歪み特性の改善が乏しくなる傾向にある。また20重量部を下回ると成形性に問題が生じる傾向にある。

### [0038]

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の架橋は、いずれの 段階で実施しても良いが、分散性等の観点から、他の樹脂との溶融混練時に動的 に架橋することが好ましい。例えばオレフィン系樹脂(B)との溶融混練時に動 的に架橋するのが好ましい。また芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)と の溶融混練時に動的に架橋することが好ましい。さらには、オレフィン系樹脂(B)と芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)とを同時に溶融混練する時に、動的に架橋することもできる。

### [0039]

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)を架橋する手段は、 副生成物の発生がなく、また不要な副反応を起こさない等の利点から、ヒドロシ リル基含有化合物による架橋を使用することができる。

#### [0040]

本発明の末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系重合体 (A) の架橋 物を得るためのヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のもの を用いることができる。すなわち、一般式 (I) または (II) で表される鎖状 ポリシロキサン:

 $R^{1}_{3}S i O - [S i (R^{1})_{2}O]_{a} - [S i (H) (R^{2})_{b} - [S i (R^{2})_{c}]_{b} - [S i (R^{2})_{c}]_{c} - [S i (R^{1})_{3}]_{c} - [S i (R^{1}$ 

 $HR_{2}SiO-[Si(R_{1})\cdot_{2}O]_{a}-[Si(H)(R_{2})O]_{b}-[Si(R_{2})(R_{3})O]_{c}-SiR_{2}H(II)$ 

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基、または、フェニル基、 $R^3$ は炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は  $0\leq a\leq 1$ 00、b は  $2\leq b\leq 1$ 00、c は  $0\leq c\leq 1$ 00を満たす整数を示す。)

一般式(III)で表される環状シロキサン;

[0041]

### 【化1】

(式中、 $R^4$ および $R^5$ は炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基、または、フェニル基、 $R^6$ は炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキル基またはアラルキル基を示す。 dは $0\leq d\leq 8$ 、 e

は2 $\leq$ e $\leq$ 10、fは0 $\leq$ f $\leq$ 8の整数を表し、かつ3 $\leq$ d+e+f $\leq$ 10を満たす。)等の化合物を用いることができる。さらに上記のヒドロシリル基(Si-H基)を有する化合物のうち、相溶性が良いという点から、特に下記の一般式(IV)で表されるものが好ましい。

[0042]

### 【化2】

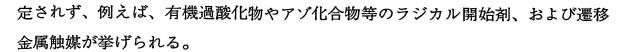
(式中、g、h は整数であり  $2 \le g+h \le 50$ 、 $2 \le g$ 、 $0 \le h$ である。 $R^7$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R^8$ は炭素数  $2 \sim 20$ の炭化水素基で 1 つ以上の 芳香環を有していても良い。 i は  $0 \le i \le 5$  の整数である。

# [0043]

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

### [0044]

重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物との架橋反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限



### [0045]

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジー t ーブチルペルオキシド、2,5 ージメチルー2,5 ージ(t ーブチルペルオキシ)へキサン、2,5 ージメチルー2,5 ージ(t ーブチルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha$  ービス(t ーブチルペルオキシド、t ーブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha$  ービス(t ーブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、 $\alpha$  ージングイルペルオキシド、 $\alpha$  ージクロロベンゾイルペルオキシド、 $\alpha$  ージクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸ーt ーブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジー2 ーエチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1 ージ(t ーブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1 ージ(t ーブチルペルオキシ)ー3,3,5 ートリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

# [0046]

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金ーオレフィン錯体、白金(0) -ジアルケニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh3)3,RhCl3,RuCl3,IrCl3,FeCl3,AlCl3,PdCl2·H2O,NiCl2,TiCl4等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1}\sim10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3}\sim10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので $10^{-1}$ mol以上用いないのが好ましい。これらのうち、相溶性、架橋効率、スコーチ安定性の点で、白金ビニルシロキサンが最も好ましい。



本発明に使用される芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C) は、特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) とイソブチレン系重合体ブロック (b) からなるブロック共重合体であることが好ましい。また芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C) は、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (c) からなるブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られるブロック共重合体であることが好ましい。さらに芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C) は、芳香族ビニル系化合物とイソブチレン系重合体のランダム共重合体であることが好ましい。さらに芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C) は、芳香族ビニル系化合物と共役ジエン化合物を主体とする重合体のランダム共重合体及び/又はこれを水素添加して得られる共重合体であることが好ましい。

### [0048]

共役ジエン化合物としては1、3ーブタジエン、イソプレン、2, 3ージメチルー1、3ーブタジエン、1, 3ーペンタジエン、2ーメチルー1, 3ーペンタジエン、1, 3ーペキサジエン、4, 5ージエチルー1, 3ーオクタジエン、3ーブチルー1, 3ーオクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1, 3ーブタジエン、イソプレン、1, 3ーペンタジエンが好ましく、1, 3ーブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

#### [0049]

芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体中の芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、 $\alpha$ ーメチルスチレン、 $\beta$ ーメチルスチレン、pーメチルスチレン、tーブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン、ジビニルベンゼン、 N, Nージメチルーpーアミノエチルスチレン、N, Nージエチルーpーアミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、 $\alpha$ ーメチルスチレン、pーメチルスチレン、インデンが好ましく、その中から2種以上選んでもよい。



共重合体の構造としてはランダム型でもAB型あるいはABA型などのブロック型の共重合体でも特に制限なく使用できる。好ましいベースポリマーとしては、例えばイソプレンービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、イソプレンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ーイソプレンービニル芳香族系化合物三元ブロック共重合体、ブタジエンービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、ブタジエンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ブタジエンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、およびこれら(共)重合体の水添物、イソブチレンービニル芳香族系化合物ランダム共重合体、イソブチレンービニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族系化合物ブロック共重合体である。

### [0051]

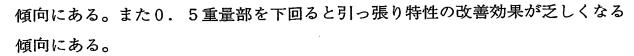
芳香族ビニル化合物を主体とする重合体の割合に関しては、特に制限はないが、物性と加工性のバランスから、イソブチレン系重合体ブロックまたは共役ジエン化合物を主体とする重合体が $9.5\sim2.0$  重量部、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体が $5\sim8.0$  重量部であることが好ましく、イソブチレン系重合体ブロックまたは共役ジエン化合物を主体とする重合体が $9.0\sim6.0$  重量部、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体が $9.0\sim6.0$  重量部であることが特に好ましい。

### [0052]

芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーの数平均分子量にも特に制限はないが、 15,000から500,000が好ましく、40,000から400,000 が特に好まい。数平均分子量が15,000未満の場合、機械的な特性等が十分 に発現されず、また、500,000を超える場合、成形性等の低下が大きい。

#### [0053]

上記芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)の添加量は末端にアルケニル 基が導入されたイソブチレン系重合体(A) 100重量部に対し、 $0.5 \sim 20$ 0重量部、好ましくは $1 \sim 100$ 重量部である。芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)の配合量が200重量部を越えると、圧縮永久歪み特性が悪化する



### [0054]

芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー(C)の添加を行う方法としては特に制限はなく、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の架橋前でも架橋後でも添加できる。

### [0055]

本発明の組成物には、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)とオレフィン系樹脂(B)に加えて、成形性や柔軟性を更に向上させるため、さらに可塑剤を添加するのが好ましい。可塑剤としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油、または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる

### [0056]

鉱物油としては、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、及び芳香族系の高沸点石油成分が挙げられる。このなかでも架橋反応を阻害しないパラフィン系オイル (D) が好ましい。液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、特に制限はないが、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、ポリαオレフィン類等が挙げられる。これらの可塑剤は1種以上を用いることができる。可塑剤の配合量は、、末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系重合体 (A) 100重量部に対し、10~300重量部であることが好ましい。配合量が300重量部を越えると、機械的強度の低下や成形性に問題が生じる。

### [0057]

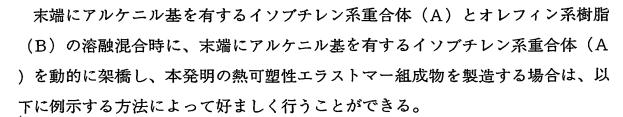
また本発明の組成物には、さらには、各用途に合わせた要求特性に応じて、物性を損なわない範囲で補強剤、充填剤、例えばエチレンープロピレン共重合ゴム(EPM)、エチレンーフ。ロヒ。レンージエン三元共重合ゴム(EPDM)、エチレンーフ、テン共重合ゴム(EBM)、アモルファスポリαオレフィン(APAO)、エチレンーオクテン共重合体などの柔軟なオレフィン系ポリマー、そのほかにも、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤や紫外

線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、難燃剤、充填剤、補強剤等を適宜配合 することができる。公知のカップリング剤、有機フィラー、無機フィラー、ブロ ッキング防止剤、帯電防止剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着 色剤、無機ないし有機抗菌剤、滑剤、シリコンオイルなどは無機フィラーとして は軽質炭酸カルシウム、重質ないし炭酸カルシウム、その他のカルシウム系充填 材、ハードクレー、ソフトクレー、カオリンクレー、タルク、湿式シリカ、乾式 シリカ、無定形シリカ、ウォラスナイト、合成ないし天然ゼオライト、ケイソウ 土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、アルミナ、硫酸アルミニウム、硫酸ハ゛リウ ム、リトポン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、水酸化マグネシウムやこれ ら充填材をシラン処理したもの等、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に配合 可能なものであれば何でも良く、2種類以上を組み合わせて使用することも可能 である。たとえば、透明性の要求されない用途においては無機フィラーを含有さ せることによりブロッキング性が改良されまたコスト面で有利となる場合があり 、また隠蔽性を付与することも可能である。また、無機フィラーとして水酸化マ グネシウムなどの金属水酸化物を使用した場合には、難燃剤を併用することで優 れた難燃性を付与できる場合がある。また前記ブロッキング防止剤としては、例 えばシリカ、ゼオライト等が好適であり、これらは天然、合成の何れでもよくま た架橋アクリル真球粒子などの真球架橋粒子も好適である。また前記帯電防止剤 としては、炭素数12~18のアルキル基を有するN, N-ビスー(2-ヒドロ キシエチル) -アルキルアミン類やグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。さら に、前記滑剤としては、脂肪酸アミドが好ましく、具体的にはエルカ酸アミド、 ベヘニン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等が挙げられる。

# [0058]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の最も好ましい組成物としては、末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系重合体 (A) の架橋物100重量部に対し、オレフィン系樹脂 (B)  $20\sim100$ 重量部、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C)  $1\sim100$ 重量部、可塑剤としてパラフィン系オイル (D)  $10\sim300$ 重量部である。

[0059]



### [0060]

例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、 ロール等のような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を用いて製造する場合 は、架橋剤以外の全ての成分を予め混合し均一になるまで溶融混練し、次いでそ れに架橋剤を添加して架橋反応が十分に進行したのち、溶融混練を停止する方法 を採用することができる。

### [0061]

また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の溶融混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤以外の全ての成分を予め押出機などの溶融混練装置によって均一になるまで溶融混練した後ペレット化し、そのペレットに架橋剤をドライブレンドした後更に押出機などの溶融混練装置で溶融混練して、組成物を動的に架橋し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)を動的に架橋した熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法。もしくは、架橋剤以外のすべての成分を押出機などの溶融混練装置によって溶融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤を添加して更に溶融混練し、組成物を動的に架橋し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)を動的に架橋した熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法などを採用することができる。

### [0062]

溶融混練と同時に動的架橋を行う上記の方法を行うに当たっては、140~2 10℃温度が好ましい。

### [0063]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に 採用される成型方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成 形、プレス成形、ブロー成形などによって溶融成形できる。また、本発明の熱可 塑性エラストマー組成物は、成形性、圧縮永久歪み特性に優れているため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体などの密封用材、CDダンパー、建築用ダンパー、自動車、車両、家電製品向け制振材等の制振材、防振材、自動車内装材、クッション材、日用品、電気部品、電子部品、スポーツ部材、グリップまたは緩衝材、電線被覆材、包装材、各種容器、文具部品として有効に使用することができる。

[0064]

### 【実施例】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法、実施例について説明する。

[0065]

(硬度)

JIS K 6352に準拠し、試験片は12.0mm圧プレスシートを用いた。

[0066]

(圧縮永久歪み)

JIS K 6262に準拠し、試験片は12.0mm厚さプレスシートを使用した。100℃×22時間、25%変形の条件にて測定した。

また、以下に実施例及び比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

[006.7]

(熱可塑性)

170℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)にて試験体を混練した後、再び成形できるかどうかを判断した。

[0068]

(実施例等記載成分の内容)

成分(A):ARPIB1:末端にアリル基が導入されたポリイソブチレン、鐘 淵化学社製(商品名「エピオンEP600A」)

ARPIB2:末端にアリル基が導入されたポリイソプチレン(製造例1)

### 成分(B):

PP1:ポリプロピレン、グランドポリマー社製(商品名「グランドポリプロJ 105W」)

PP2:ポリプロピレン、グランドポリマー社製(商品名「グランドポリプロJ215W」)

PP3:ポリプロピレン、グランドポリマー社製(商品名「グランドポリプロJ300」)

### 成分(C):

SIBS:スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体(製造例2)

SEPS1:スチレンーエチレン/プロピレンースチレンブロック共重合体、クラレ社製(商品名「セプトン40551)

SEPS2:スチレンーエチレン/プロピレンースチレンブロック共重合体、クラレ社製(商品名「ハイブラーHVS-3」)

HSBR1:水添スチレン/ブチレンランダム共重合体、JSR社製(商品名「ダイナロンP1320」)

### 成分(D):

OIL1:パラフィン系プロセスオイル、JOMO社製(商品名「P-500」)

架橋剤1 (ヒドロシリル基含有化合物):

シロキサン、GE東芝シリコーン社製(商品名「TSF-484」)

#### 架橋触媒:

0価白金の1, 1, 3, 3ーテトラメチルー1, 3ージアルケニルジシロキサン 錯体、3重量%キシレン溶液

### [0069]

(製造例1) [末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系共重合体(ARPIB2)の製造]

2 Lセパラブルフラスコに三方コック、および熱電対、攪拌シールをつけ、窒素置換を行った。窒素置換後、三方コックを用いて窒素をフローした。これにシリンジを用いてTol785ml、ECH265mlを加えた。溶剤添加後、カールフィッシャー水分系にて水分量を測定した。測定後、-70℃程度まで冷却

した。IBモノマー277m1(2933mmo1)を加えた。再度-70℃程度まで冷却後、p-DCC0. 85g(3. 7mmo1)およびピコリン0. 68g(7. 4mmo1)をTol10mlに溶解して加えた。反応系の内温が-74℃となり安定した時点で四塩化チタン19. 3ml(175. 6mmo1)を加え重合を開始した。重合反応が終了した時点(90分)で、75%AS/Tol%で1。68g(11.0mmo1)を添加し、さらに2時間反応させた。その後、50℃程度に加熱した純水で失活し、さらに有機層を純水(70℃-80℃)で3回洗浄し、有機溶剤を減圧下80℃にて除去しAPIBを得た。Mnが45500、Mw/Mnは1.10、含有アリル基が<math>2.0/mo1である重合体が得られた。

[0070]

(製造例2) [スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体 (SIBS) の製造]

2 Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、nーへキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)456.1 mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)656.5 mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー232mL(2871mmol)が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン(登録商標)製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。pージクミルクロライド0.647g(2.8 mmol)及びN,Nージメチルアセトアミド1.22g(14 mmol)を加えた。次にさらに四塩化チタン8.67mL(79.1 mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー77.9g(748 mmol)、nーへキサン23.9mLおよび塩化ブチル34.3mLの混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、約40 mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

[0071]

反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60  $\mathbb{C}$ で24 時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により得られた重合体の分子量を測定した。スチレン添加前のイゾブチレン重合体のMn が50, 000、Mw/Mn は1.40 であり、スチレン重合後のブロック共重合体のMn が67, 000、Mw/Mn が1.50 であるブロック共重合体が得られた。

### [0072]

(実施例1)成分(A)ARPIB2、成分(B)PP1、成分(D)OIL 1を表1に示した割合で合計40gになるように配合し、170℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて3分間溶融混練し、次いで架橋剤1を表1に示した割合で添加し、架橋触媒を12 $\mu$ 1添加後、トルクの値が最高値を示すまで170℃でさらに溶融混練し動的架橋を行った。トルクの最高値を示してから成分(C)SIBSを添加し5分間混連後取り出した。得られた熱可塑性エラストマー組成物は190℃で神藤金属工業社製、加圧プレスにて容易にシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引っ張り特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

#### [0073]

(実施例2)成分(C) SIBSの配合量を20部に変更した以外は実施例1 と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

### [0074]

(実施例3)成分(C) SIBSの配合量を30部に変更した以外は実施例1 と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

### [0075]

(実施例4)成分(C) SIBSの配合量を50部に変更した以外は実施例1 と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0076]

(実施例 5) 成分(B)をPP2に変更し、成分(D)の配合量を10部に変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

### [0077]

(実施例6)成分(D)の配合量を40部に変更した以外は実施例5と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

### [0078]

(実施例7) 成分(C) SIBSの配合量を50部に変更した以外は実施例6と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

### [0079]

(実施例8)成分(A) PP2の配合量を35部に変更した以外は実施例6と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す

## [0080]

(実施例9)成分(C) SIBSの配合量を50部に変更した以外は実施例8 と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0081]

(実施例10)成分(B) PP2の配合量を50部に変更した以外は実施例5 と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0082]

(実施例11)成分(B)をPP3に変更し、成分(D)の配合量を80部に変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0083]

(実施例12) 成分(A) ARPIB2、成分(B) PP3、成分(D) OI

L1、成分(C)SIBSを表1に示した割合で合計 40gになるように配合し、170 ℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて3分間溶融混練し、次いで架橋剤1を表1に示した割合で添加し、架橋触媒を $12\mu$ 1添加後、トルクの値が最高値を示すまで170 ℃でさらに溶融混練し動的架橋を行った。トルクの値がピークを示した後5分間混練した後取り出した。得られた熱可塑性エラストマー組成物は190 ℃で神藤金属工業社製、加圧プレスにて容易にシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引っ張り特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

### [0084]

(実施例13)成分(C)をHSBR1に変更した以外は実施例11と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

### [0085]

(実施例14)成分(A)をARPIB1に変更し、成分(D)の配合量を80部に変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0086]

(実施例15)成分(C)をSEPS1に変更した以外は実施例14と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0087]

(実施例16)成分(C)をSEPS2に変更した以外は実施例14と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0088]

(実施例17)成分(C)をSEPS1に変更し、成分(C)の配合量を100重量部に変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

# [0089]

(比較例1) 成分 (A) ARPIB2、成分 (B) PP1、成分 (D) OI L1を表2に示した割合で合計40gになるように配合し、170℃に設定した ラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて3分間溶融混練し、次いで架橋剤1 を表 1 に示した割合で添加し、架橋触媒を  $12 \mu 1$  添加後、トルクの値が最高値を示すまで  $170 \mathbb{C}$ でさらに溶融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は  $190 \mathbb{C}$ で神藤金属工業社製、加圧プレスにてシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引っ張り特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 2 に示す。

### [0090]

(比較例2)成分(B)をPP2に変更し、成分(D)の配合量を10部に変更した以外は比較例1と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表2に示す。

### [0091]

(比較例3)成分(D)の配合量を40部に変更した以外は比較例2と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表2に示す。

### [0092]

(比較例4)成分(B) PP2の配合量を35部に変更した以外は比較例3と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表2に示す

### [0093]

(比較例 5) 成分(B) PP2の配合量を50部に変更した以外は比較例2と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表2に示す

#### [0094]

(比較例 6) 成分(B) を P P 3 に変更し、成分(D) の配合量を 8 0 部に変更した以外は比較例 1 と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 2 に示す。

### [0095]

(比較例7)成分(A)をARPIB1に変更し、成分(D)の配合量を80 部に変更した以外は比較例1と同様にして樹脂組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表2に示す。

### [0096]



	実施例			2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17
成分 (A)	A	重量部														80	100	8	
成分 (A)		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				10
成分 (B)	PP1	重量部	25	22	25	25										25	22	25	25
成分 (B)	P P 2	重量部					22	25	25	35	35	20							
成分(B)	P P 3	重量部											25	25	25				
成分 (C)	SIBS	重量部	10	07	30	20	10	10	50	10	20	10	10	01		2			
成分 (C)		重量部															2		100
成分 (C)	SEPS2	重量部																91	
成分 (C)		重量部													2				
成分 (D)	成分(D) 01L1	重量部	40	40	40	40	10	40	40	40	40	10	80	80	80	08	08	80	\$
	架橋剤 1	重量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
通	硬度 (JISA 直後)	•	28	99	09	99	69	49	45	62	59	98	57	54	57	09	99	99	9
	圧縮永久歪み(%)		23	32	34	51	20	29	45	34	51	43	30	27	28	22	25	20	25
E.	引っ張り強度(MPa	_	3.8	4.0	4.0	4.4	8.4	4.2	5.4	4.3	4.8	9.6	3.2	3.0	2.8	2.3	2.8	2.5	5.2
	引っ張り伸び (%)		450	510	520	530	200	420	570	430	550	450	410	380	300	240	280	280	200

[0097]



### 【表2】

比較例		1	2	3	4	5	6	7
成分(A) ARPIB1	重量部							100
成分(A) ARPIB2	重量部	100	100	100	100	100	100	
成分(B) PP1	重量部	25						25
成分(B) PP2	重量部		25	25	35	50		
成分(B) PP3	重量部						25	
成分 (D) OIL1	重量部	40	10	40	40	10	80	80
架橋剤 1	重量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硬度(JISA 直後)		68	67	58	73	90	57	60
圧縮永久歪み (%)		20	21	26	32	43	21	. 27
引っ張り強度(MPa)		3.3	5.8	4.1	3.4	7.5	2. 2	1.8
引っ張り伸び(%)		340	400	360	340	400	240	190

本発明の熱可塑性エラストマー組成物、すなわち実施例1~4、17は成分(C)を含有しない以外は同組成である比較例1よりも引っ張り強度、引っ張り伸びともに優れている。同様に実施例5は比較例2に対し、実施例6・7は比較例3に対し、実施例8・9は比較例4に対し、実施例10は比較例5でに対し、実施例11~13は比較例6に対し、実施例14~16は比較例7に対して引っ張り強度、引っ張り伸びともに優れている。

### [0098]

また成分(C)の添加する時期を変更した実施例11と12はほぼ同じ物性であり、成分(C)は成分(A)の架橋前、架橋後いずれの時期に添加しても引っ張り強度、引っ張り伸びは優れている。

### [0099]

#### 【発明の効果】

このように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、良好な圧縮永久歪み特性を保持したまま、引っ張り特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 柔軟性に富み、成形加工性、ゴム的特性、制振制に優れ、特に圧縮永 久歪み特性と引っ張り特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物を提供す る。

【解決手段】末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A)、オレフィン系樹脂 (B)、及び芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (C) を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋したものにより達成される。

【選択図】なし。



# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-326407

受付番号 50201696828

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成14年11月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年11月11日

# 特願2002-326407

# 出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 [変更理由] 1990年 8月27日

新規登録

住 所 氏 名 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社